

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 3/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/55534 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Dezember 1998 (10.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03263 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juni 1998 (02.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 23 854.8 6. Juni 1997 (06.06.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Birkenstrasse 9, D-67259 Beindersheim (DE). DECKERS, Gregor [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt am Main (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE). BREHL, Kilian [DE/DE]; Talstrasse 42, D-60437 Frankfurt am Main (DE). LENZE, Jürgen [DE/DE]; Liederbacher Strasse 7, D-65929 Frankfurt am Main (DE). BÖNSEL, Harald [DE/DE]; Hofgasse 4A, D-65529 Waldems (DE). KNAUF, Rüdiger [DE/DE]; Im Obstgarten 11, D-65719 Hofheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLUTIONS OF POLYMERS FUNCTIONALIZED BY ACID GROUPS BY MICROWAVE RADIATION (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LÖSUNGEN MIT SÄUREGRUPPEN FUNKTIONALISierter POLY-MERE DURCH MIKROWELLENBESTRAHLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing aqueous, hydrous and non-aqueous solutions of polymers that are functionalized by acid groups. The method is characterized in that the heat needed to produce the solution is supplied by microwave radiation. These solutions can be used as a starting material for the production of gas diffusion electrodes, fuel cells and platinum nanoparticles stabilized by polymer-electrolytes.</p> (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen, wasserhaltigen und nichtwäßrigen Lösungen von mit Säuregruppen funktionalisierten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Lösung nötige Wärme durch Mikrowellenstrahlung zugeführt wird. Die Lösungen sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Gasdiffusionselektroden, Brennstoffzellen und polymerelektrolytstabilisierten Platin-Nanopartikeln geeignet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

5

Verfahren zur Herstellung von Lösungen mit Säuregruppen funktionalisierter Polymere durch Mikrowellenbestrahlung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen mit Säuregruppen funktionalisierter Polymere durch die Verwendung von Mikrowellenstrahlung, ein Verfahren zur Herstellung der festen, löslichen und unlöslichen Polymere, sowie die Verwendung der Lösungen.

15

Viele Hochleistungspolymere wie Polyetherketone, teil- oder perfluorierte Polymere oder Polyphenylensulfide zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus. Während für viele Anwendungen gerade diese Schwerlöslichkeit erwünscht ist, erschwert sie doch die Verarbeitung dieser Polymere ganz erheblich oder macht sie im Extremfall unmöglich.

20

Die mit Säuregruppen wie beispielsweise $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$ und $-\text{PO}_3\text{H}$ funktionalisierten Derivate dieser Polymere sind dagegen, abhängig von ihrem Funktionalisierungsgrad, löslich in Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon. Bei besonders hohen Funktionalisierungsgraden können diese Polymere auch wasserlöslich werden.

25

Es besteht ein hoher Bedarf an wässrigen Lösungen solcher mit Säuregruppen funktionalisierter Polymere. Die Vorteile des Verzichts auf organische Lösungsmittel sind etwa Kostensenkung, Gesichtspunkte des Umweltschutzes und arbeitshygienische Gesichtspunkte. Außerdem gilt es, gerade im Bereich der Herstellung von Edelmetall-Katalysatormaterialien, den Einsatz von heteroatomhaltigen, insbesondere chlor-, schwefel- und stickstoffhaltigen Lösungsmitteln zu vermeiden oder wenigstens zu minimieren, da diese als Katalysatorgifte wirken können. Daher sind beispielsweise zur Herstellung von Gasdiffusions-Elektroden für Brennstoffzellen oder Elektrolyseeinheiten wässrige

30

Zubereitungen protonenleitender Polymere von Interesse.

US-5 453 161 offenbart die Herstellung von Polyimiden, die sich von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure ableiten, wobei das Reaktionsgemisch mit
5 Mikrowellenstrahlung geheizt wird. Eine Wasserlöslichkeit des Produkts wird nicht berichtet.

JP-05 310 907 offenbart ein Verfahren zur Entfernung von Methylenchlorid aus Polymeren durch Anwendung von Mikrowellenstrahlung. Eine im Vergleich zu
10 klassischen Verfahren des Wärmeeintrags erhöhte Löslichkeit der Polymere nach der Mikrowellenbestrahlung wird nicht berichtet.

Vor dem Hintergrund des Standes der Technik bestand die Aufgabe darin, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Polymere, die Säuregruppen tragen, in einer Form
15 hergestellt werden können, die eine leichtere Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln bewirkt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Säuregruppen tragende Polymere unter dem Einfluß von Mikrowellenstrahlung in Wasser und organischen Lösungsmitteln
20 leichter löslich sind als unter dem Einfluß von Druck und Hitze.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen, wasserhaltigen und nichtwäßrigen Lösungen von mit Säuregruppen funktionalisierten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der
25 Lösung nötige Wärme durch Mikrowellenstrahlung zugeführt wird.

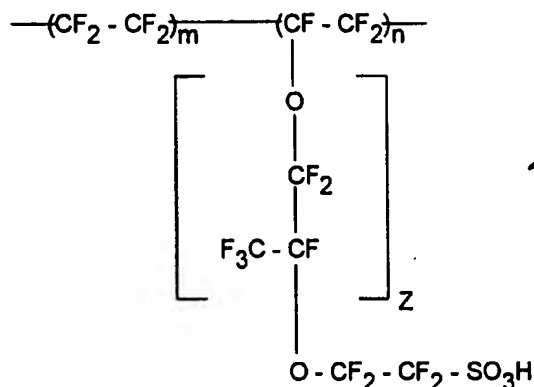
Dadurch lassen sich auch Polymere in Lösung bringen, die sich selbst bei Erhitzen unter Druck (Temperatur bis 175 °C, Druck bis 4 bar) aufgrund des niedrigen Funktionalisierungsgrades nicht oder nur sehr wenig lösen lassen. Bei den
30 Säuregruppen, mit denen die Polymere funktionalisiert sind, handelt es sich bevorzugt um Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Carboxyl- und/oder Borsäuregruppen.

Als Lösungsmittel kommen vor allem Wasser, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Alkohole wie z. B. Isopropanol sowie Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Stoffe in Frage.

- 5 Bevorzugt werden Polyetherketone, Polyphenylensulfide, teil- oder perfluorierte aliphatische Polymere oder Polyethersulfone als Polymere verwendet, insbesondere solche mit einer Ionentauscherkapazität (ion exchange capacity, IEC) zwischen 0,5 und 2 mmol Säurefunktion pro g Polymer. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Polymeren der Formel 1

10

15



20

die unter dem Handelsnamen [®]Nafion von DuPont vertrieben werden. Die Koeffizienten haben folgende Bedeutung: $z \geq 1$, $m = 5$ bis 14, $n = 100$.

- 25 Im Gegensatz zum Erhitzen ohne Mikrowellenbestrahlung zeigt sich, daß sich vor allem sulfonierte Polyetherketone (PEK), Polyetheretherketone (PEEK) und Polyetheretherketonketone (PEEKK) mit einem wesentlich kleineren Sulfonierungsgrad unter Mikrowellenbestrahlung lösen lassen. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens findet kein erkennbarer
- 30 Molekulargewichtsabbau statt. Dabei wird ein mindestens vergleichbares, meist sogar wesentlich besseres Lösungsergebnis unter milderer Bedingungen

(geringerer Temperatur und Druck) als durch Erhitzen ohne Mikrowellenbestrahlung erzielt. Offenbar ist hier die Mikrowellenstrahlung an sich, und nicht die durch die Mikrowellenstrahlung freigesetzte Hitze für das gute Lösungsverhalten der Polymere unter diesen Bedingungen verantwortlich.

5

Daneben ist es möglich, Polymere, die sich durch Erwärmen auch unter Druck ohne Mikrowellenbestrahlung aufgrund ihres niedrigen Funktionalisierungsgrades nicht oder nur schlecht in einem nicht-wäßrigen Lösungsmittel in Lösung bringen lassen, durch Mikrowellenbestrahlung in N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, org. Sulfoxiden wie Sulfolan, oder in Dimethylsulfoxid zu lösen. Damit ist es erstmals möglich, Polymere mit einem kleinen Funktionalisierungsgrad, d.h. mit einem kleinen Anteil an derivatisierten Wiederholungseinheiten, aus Lösung zu verarbeiten. Beispielsweise lassen sich sulfonierte Polyetherketone mit einem Sulfonierungsgrad von $\leq 35\%$ aus NMP-Lösung verarbeiten.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung der festen Polymere aus den mikrowellenbestrahlten Lösungen. Diese Polymere sind nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in dem Lösungsmittel unlöslich, aus dem sie gewonnen wurden.

20

Die Lösungen der Polymere in Wasser können bis zur Trockene eingedampft werden. Das so wiedergewonnene feste Polymer läßt sich in Wasser durch Erhitzen ohne Mikrowellenbestrahlung in Lösung bringen, oder durch Tempem in einen wasserunlöslichen Zustand bringen, aus dem es wiederum durch Mikrowellenbestrahlung in einen wasserlöslichen Zustand überführt werden kann. Diese überraschende Eigenschaft hat den Vorteil, daß sich die Polymere in einer löslichen Form ohne Lösungsmittel transportieren lassen, dann ohne Mikrowellenbestrahlung gelöst werden können und nach der Verarbeitung und dem Abdampfen des Lösungsmittels durch Tempem in einen unlöslichen Zustand überführt werden können.

30

Dabei findet während der Mikrowellenbestrahlung kein Abbau des Molekulargewichtes statt, was mit Hilfe der Gel-Permeationschromatographie (GPC) und der thermischen Feldflußfraktionierung (TFFF) gezeigt werden kann. Auch zeigen gelöste und ungelöste Anteile keine unterschiedlichen Molekulargewichte und einen einheitlichen Sulfonierungsgrad. Es findet also während des Lösens keine Extraktion höher sulfonierter oder niedermolekularer Verbindungen statt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lösungen eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden, Brennstoffzellen und polymerelektrolytstabilisierten Platin-Nanopartikeln.

Beispiele

In allen Lösungsversuchen mit Mikrowellenstrahlung wurde ein Mikrowellengerät der Fa. CET, Modell MDS 2000 verwendet. Das Gerät wird aus Sicherheitsgründen nur mit 50 % der Nennleistung, einer Druckbegrenzung von 3,99 bar und einer Temperaturbegrenzung von 175 °C betrieben. Als Probengefäße wurden verschraubbare Teflon-Autoklaven verwendet. Die Probengefäße werden vor Einschalten der Mikrowellenstrahlung mit Stickstoff gespült.

Beispiel 1: Sulfoniertes PEEK, Lösen in Wasser unter Mikrowellenbestrahlung

47,5 g Wasser und 2,5 g gemahlenes, sulfoniertes PEEK mit einem Sulfonierungsgrad von 51 % werden in einen Mikrowellenautoklaven gefüllt und 4 Minuten mit Stickstoff durchspült. Danach wird das Mikrowellengerät für 5 Minuten eingeschaltet. Nach dem Absinken des Überdruckes auf 0,1 bar wird der Autoklav geöffnet, und die entstandene Lösung bei 4500 Rpm für 30 min. zentrifugiert. Die so erhaltene klare Lösung wird eingedampft. Nach der Bestimmung der Trockenmasse der Lösung sind 98,3 % des Polymers in Lösung gegangen. Die Molmasse des Polymeren wird über GPC (Anlage: Waters, Temperatur 65 °C,

Polystyrol-Eichung, Lösungsmittel NMP unter Zusatz von 0,05 % Lithiumchlorid) bestimmt. Dabei ergibt sich sowohl für das Ausgangspolymer, für die Lösung des Polymeren als auch für das ungelöste Polymer das Zahlenmittel des Molekulargewichtes zu 65 000 g/mol +/- 3 000 g/mol und das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes zu 160 000 g/mol +/- 8 000 g/mol.

Beispiel 2: Sulfoniertes PEEKK, Lösen in Wasser unter Mikrowellenbestrahlung

47,5 g Wasser und 2,5 g gemahlenes, sulfoniertes PEEK mit einem Sulfonierungsgrad von 65 % werden in Mikrowellenautoklaven gefüllt. Der Autoklav wird verschlossen und 5 Minuten mit Stickstoff gespült. Das Mikrowellengerät wird für 10 min. eingeschaltet. Nach dem Abkühlen wird die Lösung bei 4500 Rpm für 30 min. zentrifugiert. Der wasserlösliche Anteil des Polymeren liegt bei 1,989 g (79 %). Der ungelöste Rückstand beträgt 0,461 g (19 %). Die Molmasse des Polymeren wird über GPC (Anlage: Waters, Temperatur 65 °C, Polystyrol-Eichung, Lösungsmittel NMP unter Zusatz von 0,05 % Lithiumchlorid) bestimmt. Dabei ergibt sich sowohl für das Ausgangspolymer, für die Lösung des Polymeren als auch für das ungelöste Polymer das Zahlenmittel des Molekulargewichtes zu 55 000 g/mol +/- 3 000 g/mol und das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes zu 130 000 g/mol +/- 8 000 g/mol.

Vergleichsbeispiel 3: Lösen von sulfoniertem PEEKK in Wasser ohne Mikrowellenbestrahlung

1 g sulfoniertes, gemahlenes PEEKK mit einem Sulfonierungsgrad von 65 % wird zusammen mit 19 g destilliertem Wasser in einem Glasautoklaven vorgelegt. Man erhitzt mit einem Ölbad für 40 min. auf eine Temperatur von 165 °C (Innendruck 3,5 bar) und läßt danach abkühlen. Dabei entsteht ein bräunliches Gel. Die überstehende, leicht trübe Lösung enthielt nur ca. 0,05 g, entsprechend 5 %

Polymer.

**Beispiel 4: Sulfoniertes PEEK, Lösen in N-Methylpyrrolidon mit
Mikrowellenbestrahlung**

5

3 g sulfoniertes, gemahlenes PEEK mit einem Sulfonierungsgrad von 33 % werden zusammen mit 57 g N-Methylpyrrolidon in einen Mikrowellenautoklaven gefüllt. Der Mikrowellenautoklav wird 5 min. mit Stickstoff durchspült. Dann wird das Mikrowellengerät für 5 Minuten eingeschaltet. Es ergibt sich nach dem Abkühlen

10 eine klare, hellgelbe Lösung mit einem bräunlichen Bodensatz. Der lösliche Anteil beträgt 84% (2,53 g).

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen, wasserhaltigen und nichtwäßrigen Lösungen von mit Säuregruppen funktionalisierten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Lösung nötige Wärme durch Mikrowellenstrahlung zugeführt wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Säuregruppen um Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Carboxyl- und/oder Borsäuregruppen handelt.

15

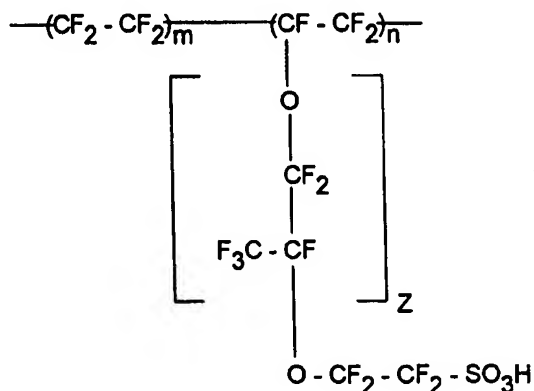
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, einen Alkohol oder um eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Stoffe handelt.

20

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polymer um ein Polyetherketon, Polyphenylensulfid, Polyethersulfon oder um eine Verbindung der Formel 1

25

30



handelt, worin $Z \geq 1$, $m = 5$ bis 14 und $n = 100$ sind.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer einen IEC zwischen 0,5 und 2 mmol Säurefunktion pro g Polymer hat.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Feststoffs aus einer Lösung hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 durch Einengen der Lösung bis zur Trockene, dadurch gekennzeichnet, daß er in dem Lösungsmittel löslich ist aus dem er gewonnen wurde
- 10 7. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Feststoffs nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß er nach dem Einengen der Lösung durch Tempern unlöslich in dem Lösungsmittel wird, mit dem die Lösung durch Mikrowellenbestrahlung hergestellt wurde.
- 15 8. Polymerer Feststoff, herstellbar nach Anspruch 6 oder 7.
9. Verwendung von Lösungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden, Brennstoffzellen und polymerelektrolytstabilisierten Platin-Nanopartikeln.